

論文の内容の要旨

論文題目 $\text{Pb}(\text{Bi},\text{Sb})_2(\text{Te},\text{Se})_4$ トポロジカル絶縁体の
バルク絶縁体化と表面状態に関する研究

氏 名 服部 裕也

トポロジカル絶縁体 (Topological Insulator, TI) は現在、物性物理分野で最も盛んに研究されている物質のうちの 1 つである。TI は物体内部 (バルク) と表面で異なるバンド分散・電氣的性質を持つ。バルクバンドにはエネルギーギャップが生じ絶縁体であるが、ギャップ中に特異な表面状態が存在する。表面状態は E - k 分散関係において線形な、つまり $E = \hbar v_F k$ とディラック電子系に固有な関係をもつ。TI と同様に近年注目を集めるグラフェンもディラック電子系の 1 種であるが、TI とグラフェンの違いは、TI 表面状態がスピン縮退しておらずスピン偏極を持つという点にある。このため TI 表面状態に電場や磁場をかけることで純スピン流注入源とすることが原理的に可能であり、強磁性体と接合させた磁気抵抗メモリなどへの応用が期待されている。これらスピントロニクスデバイスへの応用は、超低消費電力・省スペース・高速書き込みなどの性質を併せ持つため、数ある TI の応用技術の中でも特に有望な技術であると考えられる。

TI デバイスにおいて TI 表面状態を効果的に活用するためには、全伝導に占める特殊な表面伝導の寄与を最大化することが重要である。一方、基礎研究においても表面電子系の輸送物性を解明するために、高いバルク絶縁性をもつ TI が望まれる。しかしながら通常、TI のフェルミ準位は点欠陥によるキャリアドーピングのためバルク伝導帯ないし価電子帯と交差しており、バルク絶縁性は低い。このようなサンプルにおいてデバイス応用・基礎研究を行うことは困難であるため、TI のバルク絶縁性を向上させることが分野の喫緊の課題となっている。

$(\text{Bi},\text{Sb})_2(\text{Te},\text{Se})_3$ (BSTS 系) は TI の一種であるが、Bi/Sb 比、Te/Se 比を緻密に変化させることでバルク絶縁性の指標であるバルク抵抗率を 1000 倍程度向上させることに成功している。一方、これまで発見された他の 30 種ほどの TI でバルク絶縁性を達成したものは BSTS 系を含む 2,3 種類にとどまる。そこで本研究では TI の一種である $\text{Pb}(\text{Bi},\text{Sb})_2(\text{Te},\text{Se})_4$ (Pb-BSTS 系)

に着目し、そのバルク絶縁体化を行うとともに、これまで未知であった表面伝導特性を解明することを目的とした。Pb-BSTS系 TI は BSTS 系 TI と比較して大きなバンドギャップを持ちうる。と理論計算により予想されているため、BSTS をしのぐバルク絶縁性を持つことが期待できる。またバルク絶縁体化に取り組むとともに、これを阻害している原因を明らかにし、今後さらなるバルク絶縁体化を達成するうえで重要となる指針を立てることも行った。

本論文は「第 1 章 序論」、「第 2 章 Pb(Bi,Sb)₂Te₄ 単結晶作製法およびバルク絶縁体化」、「第 3 章 ナノフレーク測定による表面バンドの評価」、「第 4 章 STS による表面・バルク分散関係の決定」、「第 5 章 更なるバルク絶縁体化にむけた Se オーダリング構造の実現と構造評価」、「第 6 章 総括」の 6 章構成となっている。

第 1 章では、まず TI 発見の経緯と理論的枠組みを述べ、応用研究に向けた研究の進展について記述している。そして Pb-BSTS 系 TI におけるこれまでの研究を BSTS 系 TI と比較しながら紹介し、最後に本研究の目的を示している。

第 2 章では Pb(Bi,Sb)₂Te₄ 単結晶作製法を検討するとともにバルク絶縁体化を行った。表面状態物性の解明にむけて、抵抗率の量子振動 (Shubnikov-de Haas 振動、SdH 振動) による表面状態の解析が重要となり、単結晶サンプルで測定を行う必要がある。まずブリッジマン法により結晶成長をおこなったが、通常のスโตイキオメトリック凝固では初相が不純物相であるため、Pb(Bi,Sb)₂Te₄ の単結晶は得られないことが判明した。そこで初相が Pb(Bi,Sb)₂Te₄ となるような PbTe poor なノンストイキオメトリック凝固で結晶成長を行ったところ、単結晶領域のサイズが 0.5mm 程度から 6mm 以上に向上し、結晶性を大幅に向上させることに成功した。また電子線マイクロアナライザー (EPMA) 定量分析により、Pb(Bi,Sb)₂Te₄ 単相域内では成長末端にかけて Sb 濃度が 1% 程度上昇していることを見出した。この部分を複数個に切り分けることで Sb 分率を緻密に制御した抵抗測定が可能となり、バルク絶縁体的なサンプルの作製に成功した。これらバルク絶縁体的なサンプルの抵抗温度依存性を解析したところ、バルク価電子帯・不純物バンド間での熱活性化過程が生じていることが示唆された。活性化エネルギー Δ から、不純物バンドは価電子帯トップから 60meV 程度の位置にあることが推定された。また低温 T=80K-2K においては特異なバルク磁気抵抗が観測された。この磁気抵抗は 3 次元の弱反局在モデルによりパラメーター含め精度よくフィッティングできた。弱反局在は不規則ポテンシャルによる電子散乱過程により生じる量子干渉による現象である。本系においては、点欠陥形成により空間的にバンド構造が湾曲し不規則ポテンシャルが発生すると考えられる。このような変調構造は TI 全般としての性質である低バルク絶縁性の根本的原因であると考えられる。これらの知見は更なるバルク絶縁体化に向けた重要な知見となる。

第 3 章は表面電子の輸送物性に関する章である。第 2 章で得たバルク絶縁体サンプルをナノ

フレーク化し、抵抗測定を行うことで表面伝導支配の条件で表面物性を解析した。まず様々なサンプル厚みをもつ TI サンプルの温度依存性を調べることで定性的な違いが出るかを検証した。厚さ $t = 200\mu\text{m}$, 80nm のサンプルで抵抗の温度依存性を比較したところ、 $t = 200\mu\text{m}$ のサンプルでは低温にかけ抵抗率が上昇するバルク絶縁体的なふるまいを示した。 $t = 80\text{nm}$ のサンプル（ナノフレーク）では低温にかけ抵抗率が単調減少する金属的なふるまいを示した。これは全伝導において表面伝導が支配していることを示唆している。さらにナノフレークに対し、さまざまな角度において磁気抵抗の測定を行った。低磁場での磁気抵抗は表面に直交する磁場成分にのみ依存し、磁気抵抗が 2 次元電子系から生じていることを強く示唆する結果となった。さらに 2D 弱反局在モデルでの定量的解析を行ったところ実験値を精度よくフィッティングし、上面下面の TI 表面状態が独立に磁気抵抗に寄与していることが示唆された。弱反局在に加え、ナノフレーク抵抗測定においては SdH 振動が再現性良く観測された。ここから得られるフェルミ速度は ARPES 測定と一致するものであり、バルクバンドの有効質量とも大きく異なるため、表面電子に起因するものと考えられる。最後に SdH 振動の周期からフェルミ波数 k_F を決定しフェルミエネルギー位置の見積もりを行ったところ、ディラック点から 40meV 程度上方に位置することが推定された。またディラック点は価電子帯から 20meV 上方に位置すると推定された。

第 4 章は STS dl/dV 像による TI 表面状態の解析の章である。STS ではサンプルバイアスを変化させることで各エネルギー面での表面状態の形・ E - k 分散関係および各種散乱プロセスの解明が可能となる。ディラック点付近では FFT パターンは円形であるが、 $E = E_F + 150\text{meV}$ では FFT パターンが 6 回対称の花びら型に変形し、 ΓK 方向には intensity の節、 ΓM 方向に高い intensity が見られた。FFT 像が 6 回対称となったことは、ドレッセルハウス効果によりディラックコーンの断面が円形から六角形に変形したことと対応している。また変形したディラックコーン内において散乱ベクトル q が最大となるのは、運動量が反対の K 点同士散乱であるが、これは ΓK 方向に intensity を生み出す。一方実験では ΓK 方向は intensity の節となっている。これは変形したディラックコーンでなお完全後方散乱が禁止されていることを示すとともに、 $+k$ と $-k$ の状態が反対のスピンの持つ TI 表面状態の存在を強く示唆する結果である。さらに各エネルギー面での FFT 像から散乱ベクトル q 、波数ベクトル k を計算し、 E - k 分散関係を得た。

第 5 章では更なるバルク絶縁体化を行うため、 $\text{Pb}(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_4$ 系 TI に Se ドープを行った。この $\text{Pb}(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_4$ 系においては Se ジオメトリによってバンドギャップ (Bandgap, BG) が大きく変化し、特定の Se ジオメトリでは BSTS 系 TI をしのぐ BG を持ちうることが近年理論計算によって示された。第 2 章では空間的にバンド構造が湾曲しバルク絶縁体化が律速されている可能性を考えたが、大きな BG をもつ物質ではバンド湾曲が生じても大きなバルク抵抗率を持ちうる可能性が強い。可能な Se ジオメトリは 3 種あるが、inner Se ordering が BG 最大の構造であり、さらに Se オーダリング構造により欠陥形成抑制が期待できるため、更なるバルク絶縁体化にむけて有望な材料となる。しかし構造決定はこれまで行われていなかった。そこで走

査型透過電子顕微鏡(STEM)と粉末 X 線回折 (pXRD) を用いて構造決定を行った。STEM による構造解析では Se 原子が 7 層構造中心側の Te/Se(2)サイトを占めること (inner Se ordering) を強く示唆した。pXRD による構造解析もまた inner Se ordering を支持する結果を示した。さらに Se 占有位置の占有率は Se95% Te5%程度と、非常に強いオーダーリング構造が生じていることが結論付けられた。

そして第6章にて本論文を総括している。